

07. 4. 2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 4月10日
Date of Application:

出願番号 特願2003-105981
Application Number:
[ST. 10/C] : [JP2003-105981]

出願人 ユニマテック株式会社
Applicant(s):
NOK株式会社

REC'D 03 JUN 2004

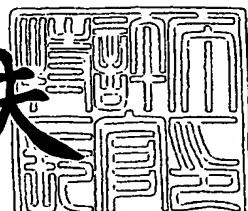
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 5月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 19120
【提出日】 平成15年 4月10日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08G 18/44
【発明者】
【住所又は居所】 茨城県北茨城市磯原町上相田 831-2 ユニマテック
株式会社内
【氏名】 渡辺 哲也
【発明者】
【住所又は居所】 茨城県北茨城市磯原町上相田 831-2 ユニマテック
株式会社内
【氏名】 千葉 孝
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県藤沢市辻堂新町 4-3-1 エヌオーケー株式
会社内
【氏名】 山田 周三
【特許出願人】
【識別番号】 502145313
【氏名又は名称】 ユニマテック株式会社
【特許出願人】
【識別番号】 000004385
【氏名又は名称】 エヌオーケー株式会社
【代理人】
【識別番号】 100066005
【弁理士】
【氏名又は名称】 吉田 俊夫

【選任した代理人】**【識別番号】** 100114351**【弁理士】****【氏名又は名称】** 吉田 和子**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 006231**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 要約書 1**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 UV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A)分子量500～5000のポリカーボネートジオール、(B)3官能性アルコールおよび(C)ジイソシアネート化合物を、(D)一般式 $\text{CH}_2=\text{CRCO(O}\text{CnH}_{2n}\text{)}_{\text{p}}\text{R}'$ （ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、R'は水素原子またはフェノキシ基であり、nは2～12、pは1～5の整数である）または一般式 $\text{CH}_2=\text{CHCO(O}\text{CmH}_{2m}\text{)}_{\text{q}}\text{OCOCH=CH}_2$ （ここで、mは2～12、qは2～14の整数である）で表わされる(メタ)アクリル酸エステルおよび(E)2,2-ジ低級アルキル-1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレートの存在下で反応させて得られたウレタンオリゴマーの(メタ)アクリレート溶液に、(F)水酸基含有(メタ)アクリレート、(G)光重合開始剤および(H)分子量500～2000のヒンダードフェノール系酸化防止剤を添加し、ウレタンオリゴマーの末端(メタ)アクリレート化反応を行うことを特徴とするUV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造法。

【請求項 2】 請求項1記載の方法で得られた、粘度(25°C)が150,000～1,000,000mPa·sのUV硬化型液状ポリウレタン樹脂。

【請求項 3】 ガスケット成形材料として用いられる請求項2記載のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂。

【請求項 4】 HDD用ガスケット成形材料として用いられる請求項3記載のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂。

【請求項 5】 自動塗布ロボットに適用可能な請求項2、3または4記載のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、UV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造法に関する。さらに詳しくは、自動ロボットに適用可能であり、HDD用ガスケットの成形材料等として好適に使用し得るUV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】

(A)重量平均分子量7,000~40,000のウレタンアクリレートオリゴマー、(B)末端置換ポリエーテルまたはポリエーテルポリエステルのモノアクリレートおよび(C)光重合開始剤よりなり、25℃での粘度が4,000~100,000センチパアズであるガスケット用組成物が提案されており(WO96/10594公報)、このガスケット用組成物は、自動塗布ロボットで塗布した後紫外線照射することで、発生ガス成分が少なく、精密機器向けのガスケットが簡便に加工できるとされているが、このような組成粘度では高シール性が要求されるガスケット形状を簡便に加工することが難しい。すなわち、液粘度が低いため、シール性能を十分に發揮できるガスケットの断面高さを得ることができない。

【0003】

そこで、無機充填剤の添加により高チキソトロピー性を付与した光硬化型液状材料を使用することで、高シール性に富む断面山形状のHDD用ガスケットを、自動塗布ロボットで効率良く製造する方法も提案されているが、この方法では親水性の高い無機充填剤が存在することにより、高湿度バリア性が求められる昨今のHDD用ガスケットの製造には不向きであるといえる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高シール性に富む断面形状のHDD用ガスケット等を自動塗布ロボットで効率良く製造することが可能なUV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

かかる本発明の目的は、(A)分子量500~5000のポリカーボネートジオール、(B)3官能性アルコールおよび(C)ジイソシアネート化合物を、(D)一般式 $\text{CH}_2=\text{CRCO(O CnH}_{2n}\text{)pR}'$ (ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、R'は水素原子またはフェノキシ基であり、nは2~12、pは1~5の整数である)または一般式 $\text{CH}_2=\text{CHCO(O CmH}_{2m}\text{)qOCOCH=CH}_2$ (ここで、mは2~12、qは2~14の整数である)で表わされる(メタ)アクリル酸エステルおよび(E)2,2-ジ低級アルキル-1,3-プロパンジオールジ(

(メタ)アクリレートの存在下で反応させて得られたウレタンオリゴマーの(メタ)アクリレート溶液に、(F)水酸基含有(メタ)アクリレート、(G)光重合開始剤および(H)分子量500～2000のヒンダードフェノール系酸化防止剤を添加してウレタンオリゴマーの末端(メタ)アクリレート化反応を行い、好ましくは粘度(25℃)が15,000～1,000,000mPa·sのUV硬化型液状ポリウレタン樹脂を製造することによって達成される。

【0006】

【発明の実施の形態】

UV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造に際しては、上記(A)、(B)および(C)成分を(D)および(E)成分の存在下で反応させてウレタンオリゴマーの(メタ)アクリレート溶液を調製することがまず行われる。

【0007】

(A)成分のポリカーボネートジオールとしては、多価アルコールとカーボネート化合物とを重縮合して得られるもの、例えば一般式



で表わされる1,6-ヘキサンジオールと炭酸エチレンとを重縮合して得られるもの等であって、その分子量が500～5000、好ましくは1000～3000のものが用いられる。これ以下の分子量のものを用いると、ガスケット材料に適したゴム弾性のものが得られず、一方これ以上の分子量のものを用いると、十分なゴム強度のものが得られない。

【0008】

(B)成分の3官能性アルコールとしては、分子量が100～2000、好ましくは122～1000のものが用いられ、例えば一般式



で表わされるトリメチロールプロパン($n=0$)またはそのプロペンオキシド付加物が用いられる。3官能性アルコールを用いないと、後記比較例1の結果に示されるように、ガスケット加工性(塗出後の液だれ、硬化後の粘着性)や耐圧縮永久歪特性に劣るようになる。

【0009】

また、(C)成分のジイソシアネート化合物としては、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートが用いられる。

【0010】

これらの(A)、(B)、(C)3成分は、ウレタンオリゴマーを形成させるので、(A)成分100重量部当り(B)成分が約0.5～10重量部、好ましくは約1～8重量部、(C)成分が約20～60重量部、好ましくは約25～50重量部であって、NCO/OH比が約1.01～2.00、好ましくは約1.05～1.12となるような当量比で用いられる。

【0011】

約80～100℃で行われるウレタンオリゴマーの形成反応に際しては、(D)成分および(E)成分の共存下での反応が行われる。

【0012】

(D)成分の(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えばメチルアクリレートエチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレートまたはこれらに対応するメタクリレート等が用いられ、好ましくは2-エチルヘキシルアクリレートが用いられる。また、ジエチレングリコールジアクリレート等も用いられる。これらの(メタ)アクリル酸エステルは、ウレタンオリゴマー化反応の溶媒として作用すると共に、硬化物のガラス転移点を下げ、また極性(親水性)を低下させるという働きをなしている。これらは(A)成分100重量部当り約10～200重量部、好ましくは約20～100重量部の割合で用いられる。

【0013】

また、(E)成分の2,2-ジ低級アルキル-1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレートとしては、好ましくは2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールジアクリレートが用いられる。(E)成分は、オリゴマー化反応の溶媒として作用するばかりではなく、UV照射の際の硬化反応性やUV硬化物の特性をも改良し、これを用いないと後記比較例5の結果に示されるように、引張強さの低下、耐圧縮永久歪特性の低下、硬化後の粘着性などがみられるようになる。これらの(E)成分は、(A)成分100重量部当り約1～20重量部、好ましくは約2～15重量部の割合で用いられる

【0014】

このような各成分から得られたウレタンオリゴマーの(メタ)アクリレート溶液には、前記(F)成分、(G)成分および(H)成分が添加され、(F)成分によるウレタンオリゴマーの末端(メタ)アクリレート化反応が約80～100℃で行われる。

【0015】

(F)成分の水酸化含有(メタ)アクリレートとしては、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等の分子量が100～400のものが一般に使用される。水酸化含有(メタ)アクリレートは、ウレタンオリゴマーの末端イソシアネート基と反応してウレタンオリゴマーの分子鎖末端を(メタ)アクリレート化させるために用いられ、これを用いないと後記比較例6の結果に示されるように、UVによる硬化が不十分となる。この水酸化含有(メタ)アクリレートは、ウレタンオリゴマー中の末端イソシアネート基に対して、NCO/OH当量比が0.01～0.90となるような割合で用いられる。

【0016】

(G)成分の光重合開始剤としては、例えば1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾインエーテル、ベンジルジメチルケタール、 α -ヒドロキシアルキルフェノン、 α -アミノアルキルフェノン、ビスアシルホスフィンオキサイド等一般に用いられているものが、ウレタンアクリレートオリゴマー100重量部当り約0.1～10重量部の割合で用いられる。

【0017】

また、(H)成分のヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、例えばペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス[3-(3,5-ジ第3ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等の分子量が500～2000のものが用いられ、このような範囲の分子量を有するものであれば市販品、例えばチバ・スペシャリティ・ケミカルズ製品ノルガノックス1010、ノルガノックス1076

等をそのまま用いることができる。分子量が500以下のものは、酸化剤自体がガス発生成分となり、一方分子量2000以上のものは、液状ポリウレタン樹脂との溶解性に乏しく、十分な酸化防止効果を発揮できない。これらの酸化防止剤は、ウレタンアクリレートオリゴマー100重量部に対して約0.1～10重量部、好ましくは約1～5重量部の割合で用いられる。

【0018】

ウレタンオリゴマーの末端(メタ)アクリレート化反応の結果得られるUV硬化型液状ポリウレタン樹脂は、粘度(25℃)が150,000～1,000,000mPa·s、好ましくは170,000～800,000mPa·sを有するように調製される。このような粘度への調整は、

- (1)ウレタンオリゴマーと反応性希釈剤である(D)成分(メタ)アクリル酸エステルとの比を調整する(比較例2参照)
- (2)ウレタンオリゴマー自体の分子量を選択する
- (3)ウレタンオリゴマー自体の構造を選択する(比較例4参照)
- (4)反応性希釈剤である(D)成分(メタ)アクリル酸エステルの構造(種類)を選択する

などの方法によって行われる。これよりも高粘度のものでは吐出性(加工効率)が悪く、一方これよりも低粘度のものでは塗布後の液だれがみられるばかりではなく、所望の断面山形状への成形が困難となる。

【0019】

このように高粘度を示す本発明のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂は、自動塗布ロボットを用いて約30～80℃の温度で金属板等の基板上に塗布した後、紫外線(UV)照射により硬化反応させ、次いで約100～180℃での高温処理を施すことによって、ガスケットを製造することができる。紫外線照射条件は、使用される照射装置によっても異なるが、一般には約1000～10000mJ/cm²の照射量、約10秒間乃至約5分間の照射時間が用いられる。

【0020】

【発明の効果】

本発明に係るUV硬化型液状ポリウレタン樹脂は、自動塗布ロボットを用いて高温で金属板上等に塗布することにより、断面形状が十分な高さの山形状を得ること

とができ、しかもUV照射ランプを用いた硬化工程における高温環境下でも液だれがなく、塗布直後の高い断面山形状を維持させることができあり、結果として高さ/幅比の大きい高い断面山形状のガスケット、換言すればシール性の高いガスケットを得ることを可能としている。

【0021】

また、このような組成を有するUV硬化型液状ポリウレタン樹脂は、反応性希釈剤成分である特定構造のモノアクリレートが持つ適度の極性基の存在により、酸化皮膜を有する金属基板との接着性が高く、金属基板、特にステンレス鋼板へのクロメート処理等を必要とはせず、また塗布面への接着剤処理やプライマー処理といった特別の工程を必要とせず、直接金属基板への塗布およびUV照射するだけで、強力な接着力を得ることができる。

【0022】

さらに、このようにして得られたガスケットは、ポリカーボネート構造のもつ高い分子間凝集力により、低吸水性・高湿度バリア性をも示し、また耐熱性にもすぐれており、特に特定構造の酸化防止剤を添加することで耐熱性はさらに向上し、高温処理しても熱分解することなく未反応低分子成分のみの除去が可能となり、こうして得られた低アウトガス性ガスケットはHDD用等の精密機器での使用に適している。

【0023】

【実施例】

次に、実施例について本発明を説明する。

【0024】

実施例

攪拌装置、冷却器および温度計を備えた四口フラスコに、ポリカーボネートジオール(平均分子量約1000)100部(重量、以下同じ)、前記一般式で表わされるトリメチロールプロパンのプロピレンオキシド付加物(分子量400)1.3部、2-エチルヘキシルアクリレート93.2部および2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールジアクリレート5.0部を仕込み、80℃迄加熱した後、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート31.3部を加え、80~100℃で60分間ウレタン化反応を行い、ウレタ

ンオリゴマーのアクリレート溶液を得た。

【0025】

このようにして得られたウレタンオリゴマーアクリレート溶液に、2-ヒドロキシエチルアクリレート9.7部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン2.5部およびヒンダードフェノール系酸化防止剤(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製品イルガノックス1010)2.5部を加え、80~100℃で60分間ウレタンオリゴマーの末端アクリレート化反応を実施し、UV硬化型液状ポリウレタン樹脂A(25℃の液粘度400,000mPa·s)を得た。

【0026】

比較例1

実施例において、トリメチロールプロパン誘導体を用いずに、2-エチルヘキシルアクリレート量を88.1部に、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールジアクリレート量を4.6部に、また4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート量を26.3部にそれぞれ変更し、ウレタンオリゴマーのアクリレート溶液を得た。

【0027】

このようにして得られたウレタンオリゴマーアクリレート溶液に、2-ヒドロキシエチルアクリレート8.2部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン2.3部およびヒンダードフェノール系酸化防止剤(ノルガノックス1010)2.3部を加え、80~100℃で60分間ウレタンオリゴマーの末端アクリレート化反応を実施し、UV硬化型液状ポリウレタン樹脂B(25℃の液粘度110,000mPa·s)を得た。

【0028】

比較例2

実施例において、2-エチルヘキシルアクリレート量を44.3部に、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールジアクリレート量を4.0部にそれぞれ変更し、ウレタンオリゴマーのアクリレート溶液を得た。

【0029】

このようにして得られたウレタンオリゴマーアクリレート溶液に、2-ヒドロキシエチルアクリレート8.0部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン2.0部およびヒンダードフェノール系酸化防止剤(ノルガノックス1010)2.0部を加え、80~100℃で60分間ウレタンオリゴマーの末端アクリレート化反応を実施し、UV硬化型液状ポリウレタン樹脂C(25℃の液粘度110,000mPa·s)を得た。

0～100℃で60分間ウレタンオリゴマーの末端アクリレート化反応を実施し、UV硬化型液状ポリウレタン樹脂C(25℃の液粘度1,500,000mPa·s)を得た。

【0030】

比較例3

実施例において、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を添加せずに、UV硬化型液状ポリウレタン樹脂D(25℃の液粘度400,000mPa·s)を得た。

【0031】

比較例4

実施例において、ポリカーポネートジオールの代りに、3-メチル-1,5-ペンタジオールとアジピン酸とから導かれたポリエステルポリオール(平均分子量約1000)を同量用い、UV硬化型液状ポリウレタン樹脂E(25℃の液粘度50,000mPa·s)を得た。

【0032】

以上の実施例および各比較例で得られたUV硬化型液状ポリウレタン樹脂A～Eをそれぞれガラス製型に流し込み、その後直ちに8000mJ/cm²の照射量で2～3分間紫外線照射し、次いで150℃で7時間高温処理して、硬さ、引張特性、圧縮永久歪、吸水性および発生ガス量評価用シート(厚さ2mm)を得た。

硬さ、引張特性：JIS K6253, JIS K6251準拠

永久圧縮歪：JIS K6262準拠

吸水性：室温の水中に24時間浸漬し、そのときの重量増加率を測定

発生ガス量：短冊状に切断した試験片約1.5gを動的ヘッドスペース法で、110℃、18時間の条件下で熱抽出し、GC/MSを用いて発生ガス量を測定

【0033】

比較例5

実際例において、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールジアクリレートを用いずに、UV硬化型液状ポリウレタン樹脂Fを得た。

【0034】

比較例6

実際例において、2-ヒドロキシエチルアクリレートを用いずに、UV硬化型液状ポリウレタン樹脂Gを得た。

【0035】

また、UV硬化型液状ポリウレタン樹脂A～Gをそれぞれ、内径1.43mmのノズルを接続した自動塗布ロボットを用い、60℃に加温しながら、吐出圧100kPa、描画速度40mm／秒の条件下で、長方形(70×100mm)アルミニウム板の四辺外周内側に沿って、ガスケット状軌跡を描く線状体を断面山形状となるように塗布した後、直ちに照射量8000mJ/cm²、照射時間15秒間での紫外線照射および150℃、7時間の高温処理を順次行い、擬似ガスケットカバーを得た。

【0036】

この際、加工効率を示す吐出性(○：良好、×：悪い)、塗布後の液だれの有無、硬化後の粘着性(○：タックなし、×：タックあり、××：タック大)および加工硬化されたガスケットの形状(高さ／幅比)を評価した。

【0037】

得られた結果は、次の表に示される。

表

実施例	比-1	比-2	比-3	比-4	比-5
-----	-----	-----	-----	-----	-----

[UV硬化型液状ポリウレタン樹脂]

種類	A	B	C	D	E	F
3官能性アルコール	あり	なし	あり	あり	あり	あり
ジアクリレート	あり	あり	あり	あり	あり	なし
酸化防止剤	あり	あり	あり	なし	あり	あり

[材料特性]

硬さ	40	35	38	38	32	33
(デュロメーターA、15秒後)						
引張強さ (MPa)	0.65	0.48	0.73	0.44	0.53	0.39
破断時伸び率 (%)	200	220	270	160	220	280
吸水率 (%)	0.30	0.30	0.32	0.31	0.52	0.33

加熱発生ガス量 ($\mu\text{g/g}$)	25	31	22	116	27	22
圧縮永久歪 (%)	15	28	13	16	13	31

〔ガスケット加工性〕

25℃の液粘度 (mPa·s)	400,000	110,000	1,500,000	400,000	50,000	400,000
吐出性(加工効率)	○	○	×	○	○	○
塗出後の液だれ	なし	若干	なし	なし	あり	なし
硬化後の粘着性	○	×	○	○	○	×
ガスケット形状						
高さ (mm)	1.2	0.9	1.6	1.2	0.7	1.2
幅 (mm)	2.0	2.3	1.8	2.0	2.4	2.0
高さ／幅比	0.60	0.39	0.88	0.60	0.29	0.60

なお、末端アクリレート化していない比較例6では25℃の液粘度が400,000mPa·s、吐出性(加工効率)○、塗出後の液だれなし、硬化後の粘着性××であったが、UVによる硬化が不十分なため、硬化後の特性値の測定ができなかった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高シール性に富む断面形状のHDD用ガスケット等を自動塗布ロボットで効率良く製造することが可能なUV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造法を提供する。

【解決手段】 (A)ポリカーボネートジオール、(B)3官能性アルコールおよび(C)ジイソシアネートを、(D)一般式 $\text{CH}_2=\text{CRCO}(\text{OCnH}_{2n})\text{pR}'$ または一般式 $\text{CH}_2=\text{CHCO}(\text{OCmH}_{2m})\text{qOCOCH}=\text{CH}_2$ で表わされる(メタ)アクリル酸エステルおよび(E)2,2-ジ低級アルキル-1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレートの存在下で反応させて得られたウレタンオリゴマーの(メタ)アクリレート溶液に、(F)水酸基含有(メタ)アクリレート、(G)光重合開始剤および(H)ヒンダードフェノール系酸化防止剤を添加してウレタンオリゴマーの末端(メタ)アクリレート化反応を行い、好ましくは粘度(25°C)が150,000~1,000,000mPa·sのUV硬化型液状ポリウレタン樹脂を製造する。

特願 2003-105981

出願人履歴情報

識別番号 [502145313]

1. 変更年月日 2002年 4月23日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区芝大門1-12-15
氏 名 ユニマテック株式会社

特願 2003-105981

出願人履歴情報

識別番号

[000004385]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所
氏 名

1990年 8月 27日

新規登録

東京都港区芝大門1丁目12番15号
エヌオーケー株式会社

2. 変更年月日

[変更理由]

住 所
氏 名

2003年 7月 4日

名称変更

東京都港区芝大門1丁目12番15号
NOK株式会社